

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11191639 A**

(43) Date of publication of application: **13.07.99**

(51) Int. Cl.

**H01L 33/00**  
**H01S 3/18**

(21) Application number: **10176623**

(22) Date of filing: **08.06.98**

(30) Priority: **01.09.97 JP 09235524**  
**20.10.97 JP 09286304**

(71) Applicant: **NICHIA CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **NAKAMURA SHUJI**  
**MUKAI TAKASHI**

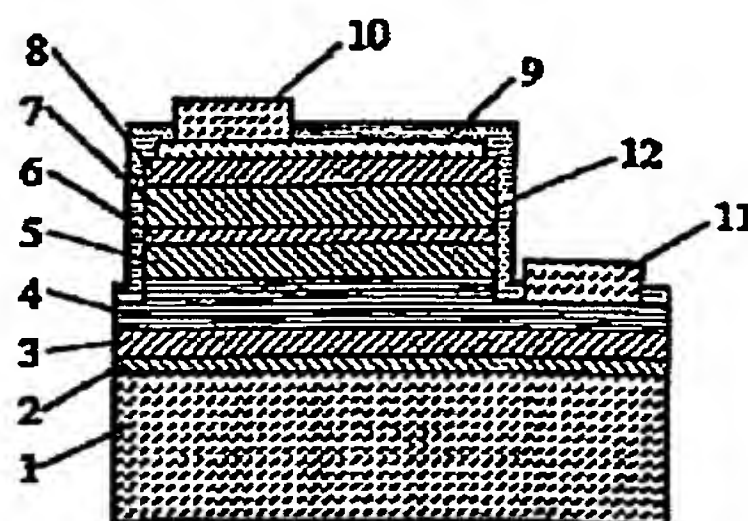
**(54) NITRIDE SEMICONDUCTOR DEVICE**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the output of a nitride semiconductor device, such as a light-emitting diode and a laser diode, and also to reduce the forward voltage and threshold voltage of the device for improving the reliability of the device.

**SOLUTION:** A first nitride semiconductor layer 3 of an undoped or n-type impurity concentration of lower than that of a second nitride semiconductor layer 4, the n-conductivity type second nitride semiconductor layer 4 which contains n-type impurities and consists of a superlattice structure, and a third nitride semiconductor layer 5 of an undoped or N-type impurity concentration which is lower than that of the layer 4 are formed successively from the side of a substrate 1 between the substrate 1, and an active layer 6 and an n-electrode is formed on the layer 4.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公 開 特 許 公 報 （A）

(11)特許出願公開番号

特開平11－191639

(43)公開日 平成11年(1999) 7 月13日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C

H 0 1 S 3/18

H 0 1 S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数10 F D （全 9 頁）

(21)出願番号 特願平10－176623

(22)出願日 平成10年(1998) 6 月 8 日

(31)優先権主張番号 特願平9－235524

(32)優先日 平 9 (1997) 9 月 1 日

(33)優先権主張国 日本（J P）

(31)優先権主張番号 特願平9－286304

(32)優先日 平 9 (1997)10月20日

(33)優先権主張国 日本（J P）

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

(72)発明者 向井 孝志

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

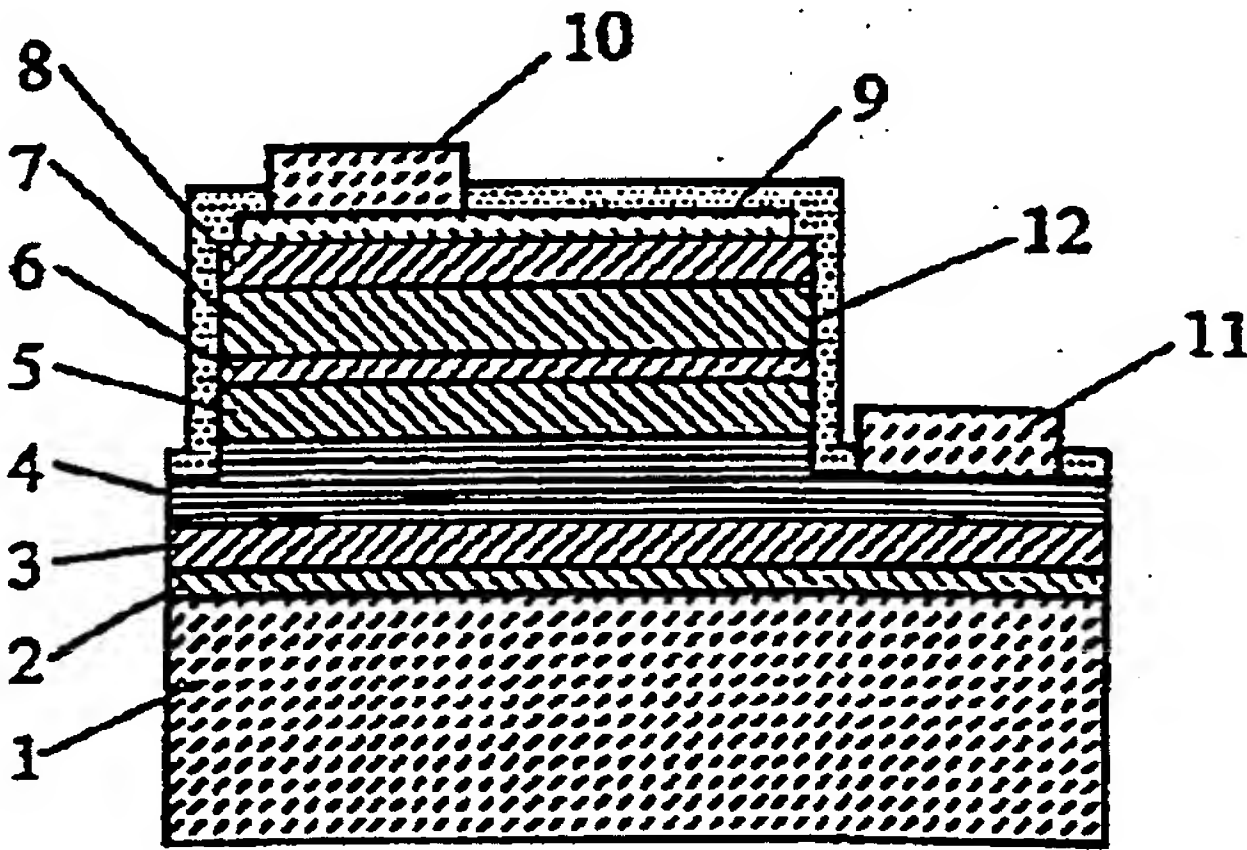
(74)代理人 弁理士 豊栖 康弘 （外 1 名）

(54)【発明の名称】 窒化物半導体素子

(57)【要約】

【課題】 発光ダイオード、レーザダイオード等の窒化物半導体素子の出力を向上させると共に、順方向電圧、閾値電圧を低下させて素子の信頼性を向上させる。

【解決手段】 基板と活性層の間に、基板側から順に、アンドープ若しくはn型不純物濃度が第2の窒化物半導体層よりも少ない第1の窒化物半導体層と、n型不純物を含み超格子構造よりなるn導電型の第2の窒化物半導体層と、アンドープ若しくはn型不純物濃度が第2の窒化物半導体層よりも少ない第3の窒化物半導体層を形成し、第2の窒化物半導体層にn電極を形成した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と活性層の間に、基板側から順に、アンドープ若しくはn型不純物濃度が第2の窒化物半導体層よりも少ない第1の窒化物半導体層と、n型不純物を含み超格子構造よりなるn導電型の第2の窒化物半導体層と、アンドープ若しくはn型不純物濃度が第2の窒化物半導体層よりも少ない第3の窒化物半導体層を有し、前記第2の窒化物半導体層にn電極が形成されてなることを特徴とする窒化物半導体素子。

【請求項2】 前記第2の窒化物半導体層は、互いにバンドギャップエネルギーが異なる少なくとも2種類の窒化物半導体層が積層されてなり、かつ該2種類の窒化物半導体層の間で、n型不純物が互いに異なる濃度でドーピングされていることを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体素子。

【請求項3】 前記2種類の窒化物半導体層のうち、バンドギャップエネルギーの大きい方の層にn型不純物が多くドーピングされていることを特徴とする請求項2に記載の窒化物半導体素子。

【請求項4】 前記2種類の窒化物半導体層のうち、バンドギャップエネルギーの小さい方の層にn型不純物が多くドーピングされていることを特徴とする請求項2に記載の窒化物半導体素子。

【請求項5】 前記第2の窒化物半導体層は、互いにバンドギャップエネルギーが異なる少なくとも2種類の窒化物半導体層が積層されてなり、かつ該2種類の窒化物半導体層の一方にn型不純物がドーピングされ他方にn型不純物はドーピングされていないことを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体素子。

【請求項6】 前記2種類の窒化物半導体層のうち、バンドギャップエネルギーの大きい方の層にn型不純物がドーピングされていることを特徴とする請求項5に記載の窒化物半導体素子。

【請求項7】 前記2種類の窒化物半導体層のうち、バンドギャップエネルギーの小さい方の層にn型不純物がドーピングされていることを特徴とする請求項5に記載の窒化物半導体素子。

【請求項8】 前記第2の窒化物半導体層は、n型不純物濃度が互いに異なる他は互いに同一組成を有する少なくとも2種類の窒化物半導体層が積層されてなることを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体素子。

【請求項9】 前記2種類の窒化物半導体層のうち一方は、n型不純物がドーピングされていないことを特徴とする請求項8に記載の窒化物半導体素子。

【請求項10】 前記第3の窒化物半導体層がアンドープであり、該膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至9の内のいずれか1項に記載の窒化物半導体素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は発光ダイオード素子、レーザダイオード素子等の発光素子、太陽電池、光センサ等の受光素子、あるいはトランジスタ、パワーデバイス等の電子デバイスに用いられる窒化物半導体 ( $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $0 \leq X$ 、 $0 \leq Y$ 、 $X+Y \leq 1$ ) よりなる素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 窒化物半導体は高輝度純緑色発光LED、青色LEDとして、既にフルカラーLEDディスプレイ、交通信号灯、イメージスキャナー光源等の各種光源で実用化されている。これらのLED素子は基本的に、サファイア基板上にGaNよりなるバッファ層と、SiドーピングGaNよりなるn側コンタクト層と、単一量子井戸構造のInGaN、あるいはInGaNを有する多重量子井戸構造の活性層と、MgドーピングAlGaNよりなるp側クラッド層と、MgドーピングGaNよりなるp側コンタクト層とが順に積層された構造を有しており、20mAにおいて、発光波長450nmの青色LEDで5mW、外部量子効率9.1%、520nmの緑色LEDで3mW、外部量子効率6.3%と非常に優れた特性を示す。

【0003】 また、本出願人はこの材料を用いてパルス電流下、室温での410nmの発振を世界で初めて発表した(例えば、Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L74、Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L217等)。このレーザ素子は、InGaNを用いた多重量子井戸構造(MQW: Multi-Quantum-Well)の活性層を有するダブルヘテロ構造を有し、パルス幅 $2\mu\text{s}$ 、パルス周期2msの条件で、閾値電流610mA、閾値電流密度 $8.7\text{kA}/\text{cm}^2$ 、410nmの発振を示す。また、本出願人は室温での連続発振にも初めて成功し、発表した。(例えば、日経エレクトロニクス1996年12月2日号技術速報、Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3034-、Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 4056-等)、このレーザ素子は20℃において、閾値電流密度 $3.6\text{kA}/\text{cm}^2$ 、閾値電圧5.5V、1.5mW出力において、27時間の連続発振を示す。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このように窒化物半導体はLEDで既に実用化され、LDでは数十時間ながら連続発振にまで至っているが、LEDを例えば照明用光源、直射日光の当たる屋外ディスプレイ等に使用するためにはさらに出力の向上が求められている。またLDでは閾値を低下させて長寿命にし、光ピックアップ、DVD等の光源に実用化するためには、よりいっそうの改良が必要である。また前記LED素子は20mAにおいてVfが3.6V近くある。Vfをさらに下げることにより、素子の発熱量が少なくなつて、信頼性が向上する。



またレーザ素子では閾値における電圧を低下させることは、素子の寿命を向上させる上で非常に重要である。本発明はこのような事情を鑑みて成されたものであって、その目的とするところは、主としてLED、LD等の窒化物半導体素子の出力を向上させると共に、Vf、閾値電圧を低下させて素子の信頼性を向上させることにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の窒化物半導体素子は、基板と活性層の間に、基板側から順に、アンドープ若しくはn型不純物濃度が第2の窒化物半導体層よりも少ない第1の窒化物半導体層と、n型不純物を含み超格子構造よりなるn導電型の第2の窒化物半導体層と、アンドープ若しくはn型不純物濃度が第2の窒化物半導体層よりも少ない第3の窒化物半導体層を有し、前記第2の窒化物半導体層にn電極が形成されてなることを特徴とする。なお超格子構造とは膜厚100オングストローム以下、さらに好ましくは70オングストローム以下、最も好ましくは50オングストローム以下の窒化物半導体層を多層膜構造に積層した構造を指すものとする。また、本明細書にいう超格子構造又は超格子層は、互いに組成の異なる層が積層された多層膜、及び互いに同一の組成を有し互いにn型不純物のドーピング量が異なる層が積層された多層膜の双方を含むものである。さらに、アンドープ(undoped)の窒化物半導体層とは意図的に不純物をドーピングしない窒化物半導体層を指し、例えば、原料に含まれる不純物の混入、反応装置内のコンタミネーションによる不純物の混入、および意図的に不純物をドーピングした他の層からの意図しない拡散により不純物が混入した層も本発明ではアンドープと定義する(実質的なアンドープ)。

【0006】また本発明の窒化物半導体素子では、基板と前記第1の窒化物半導体層との間に、第1の窒化物半導体層よりも低温で成長されるバッファ層を有していても良い。バッファ層は例えばAlN、GaN、AlGaN等を400℃～900℃において、0.5μm以下の膜厚で成長させることができ、基板と窒化物半導体との格子不整合を緩和、あるいは第1の窒化物半導体層を結晶性よく成長させるための下地層として作用する。

【0007】第2の窒化物半導体層は、互いにバンドギャップエネルギーが異なる2種類の窒化物半導体層を積層することにより構成することができ、その2種類の窒化物半導体層の間には別の窒化物半導体層を形成して積層するようにしてもよい。この場合、該2種類の窒化物半導体層において、n型不純物が互いに異なる濃度でドーピングされていることが好ましい。以下、超格子層を構成する窒化物半導体層の互いの不純物濃度が異なることを変調ドーピングという。

【0008】また、第2の窒化物半導体層を、互いにバンドギャップエネルギーの異なる2種類の層を積層して

形成する場合、n型不純物はバンドギャップエネルギーが大きい方の層に多くドーピングしてもよいし、バンドギャップエネルギーが小さい方の層に多くドーピングしてもよい。

【0009】また、第2の窒化物半導体層を、互いにバンドギャップエネルギーの異なる2種類の層を積層して形成する場合、一方の層は不純物をドーピングしない状態、つまりアンドープとすることが好ましい。この場合、n型不純物はバンドギャップエネルギーが大きい方の層にドーピングするようにしてもよいし、バンドギャップエネルギーが小さい方の層にドーピングするようにしてもよい。

【0010】さらに、本発明において、前記第2の窒化物半導体層は、n型不純物濃度が互いに異なる他は互いに同一組成を有する2種類の窒化物半導体層を積層して構成するようにしてもよい。この場合、前記2種類の窒化物半導体層のうち一方は、n型不純物がドーピングされていないアンドープ層とすることが好ましい。

【0011】さらにまた、本発明の窒化物半導体素子では、第3の窒化物半導体層がアンドープであり、その膜厚が0.1μm以下であることが好ましい。より好ましくは、第3の窒化物半導体層の膜厚は500オングストローム以下とし、さらに好ましくは200オングストローム以下に調整する。この第3の窒化物半導体層の膜厚の下限は特に限定しないが10オングストローム以上に調整することが望ましい。第3の窒化物半導体層が超格子構造でないアンドープ単層である場合、抵抗率が通常 $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と高いため、この層を0.1μmよりも厚い膜厚で成長させると、逆にVfが低下しにくい傾向にある。また、この第3の窒化物半導体層をアンドープとすると窒化物半導体層の結晶性が良くなるために、その上部に成長させる活性層の結晶性も良くなり、出力が向上する。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の発光素子では活性層と基板との間に少なくとも3層構造を有する窒化物半導体層を有している。まず第1の窒化物半導体層はn型不純物を含む第2の窒化物半導体層を結晶性よく成長させるためにアンドープ、若しくはn型不純物濃度が第2の窒化物半導体層より少なくしている。この第1の窒化物半導体層はアンドープが最も好ましいが、第2の窒化物半導体層が超格子構造であるために、n型不純物を第2の窒化物半導体層よりも少なくドーピングしてもよい。n型不純物としては第4族元素が挙げられるが、好ましくはSi若しくはGe、さらに好ましくはSiを用いる。

【0013】次に第2の窒化物半導体層はn型不純物を含む超格子構造のn型窒化物半導体としている。超格子構造とすると、その超格子層を構成する窒化物半導体層の各膜厚が弾性臨界膜厚以下となるために、結晶欠陥の非常に少ない窒化物半導体が成長できる。さらに、この超格子層で基板から第1の窒化物半導体層を通して発生

している結晶欠陥をある程度止めることができるため、超格子層の上に成長させる第3の窒化物半導体層の結晶性を良くすることができる。さらに特筆すべき作用としてはHEMTに類似した効果がある。

【0014】更に第2の窒化物半導体層は、バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層と、このバンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層とが積層されて、互いに不純物濃度が異なる超格子構造を有していることが好ましい。超格子層を構成するバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層の膜厚は100オングストローム以下、さらに好ましくは70オングストローム以下、最も好ましくは10～40オングストロームの膜厚に調整する。1100オングストロームよりも厚いと、バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層及びバンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層が弾性歪み限界以上の膜厚となり、膜中に微少なクラック、あるいは結晶欠陥が入りやすい傾向にある。バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層の膜厚の下限は特に限定せず、1原子層以上であればよいが、前記のように10オングストローム以上が最も好ましい。さらにバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層は少なくともAlを含む窒化物半導体、好ましくはAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0<X≤1)を成長させる方が望ましい。一方、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体はバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体よりもバンドギャップエネルギーが小さい窒化物半導体であればどのようなものでも良いが、好ましくはAl<sub>1-y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N (0≤Y<1、X>Y)、In<sub>z</sub>Ga<sub>1-z</sub>N (0≤Z<1)のような2元混晶、3元混晶の窒化物半導体が成長させやすく、また結晶性の良いものが得られやすい。その中でも特に好ましくはバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体は実質的にIn、Gaを含まないAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0<X<1)とし、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体は実質的にAlを含まないIn<sub>z</sub>Ga<sub>1-z</sub>N (0≤Z<1)とし、中でも結晶性に優れた超格子を得る目的で、Al混晶比(Y値)0.3以下のAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0<X≤0.3)と、GaNの組み合わせが最も好ましい。

【0015】第2の窒化物半導体層が、光閉じ込め層、及びキャリア閉じ込め層としてクラッド層を形成する場合、活性層の井戸層よりもバンドギャップエネルギーの大きい窒化物半導体を成長させる必要がある。バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層とは、即ちAl混晶比の高い窒化物半導体である。従来ではAl混晶比の高い窒化物半導体を厚膜で成長させると、クラックが入りやすくなるため、結晶成長が非常に難しかった。しかしながら本発明のように超格子層にすると、超格子

層を構成する単一層をAl混晶比の多少高い層としても、弾性臨界膜厚以下の膜厚で成長させているのでクラックが入りにくい。そのため、Al混晶比の高い層を結晶性良く成長できることにより、光閉じ込め、キャリア閉じ込め効果が高くなり、レーザ素子では閾値電圧、LED素子ではV<sub>f</sub> (順方向電圧)を低下させることができる。

【0016】さらに、この第2の窒化物半導体層のバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層とバンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層とのn型不純物濃度が異なることが好ましい。これはいわゆる変調ドーブと呼ばれるもので、一方の層のn型不純物濃度を小さく、好ましくは不純物をドーブしない状態(アンドーブ)として、もう一方を高濃度にドーブすると、閾値電圧、V<sub>f</sub>等を低下させることができる。これは不純物濃度の低い層を超格子層中に存在させることにより、その層の移動度が大きくなり、また不純物濃度が高濃度の層も同時に存在することにより、キャリア濃度が高いままで超格子層が形成できることによる。つまり、不純物濃度が低い移動度の高い層と、不純物濃度が高いキャリア濃度が大きい層とが同時に存在することにより、キャリア濃度が大きく、移動度も大きい層がクラッド層となるために、閾値電圧、V<sub>f</sub>が低下すると推察される。

【0017】バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層に高濃度に不純物をドーブした場合、この変調ドーブにより高不純物濃度層と、低不純物濃度層との間に2次元電子ガスができ、この2次元電子ガスの影響により抵抗率が低下すると推察される。例えば、n型不純物がドーブされたバンドギャップの大きい窒化物半導体層と、バンドギャップが小さいアンドーブの窒化物半導体層とを積層した超格子層では、n型不純物を添加した層と、アンドーブの層とのヘテロ接合界面で、障壁層側が空乏化し、バンドギャップの小さい層側の厚さ前後の界面に電子(2次元電子ガス)が蓄積する。この2次元電子ガスがバンドギャップの小さい側にできるので、電子が走行するときに不純物による散乱を受けないため、超格子の電子の移動度が高くなり、抵抗率が低下する。なおp側の変調ドーブも同様に2次元正孔ガスの影響によると推察される。またp層の場合、AlGaNはGaNに比較して抵抗率が高い。そこでAlGaNの方にp型不純物を多くドーブすることにより抵抗率が低下するために、超格子層の実質的な抵抗率が低下するので素子を作製した場合に、閾値が低下する傾向にあると推察される。

【0018】一方、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層に高濃度に不純物をドーブした場合、以下のような作用があると推察される。例えばAlGaN層とGaN層にMgを同量でドーブした場合、AlGaN層ではMgのアクセプタ準位の深さが大きく、活性化率が小さい。一方、GaN層のアクセプタ準位の深さは



AlGaIn層に比べて浅く、Mgの活性化率は高い。例えばMgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしてもGaNでは $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 程度のキャリア濃度であるのに対し、AlGaInでは $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 程度のキャリア濃度しか得られない。そこで、本発明ではAlGaIn/GaNとで超格子とし、高キャリア濃度が得られるGaN層の方に多く不純物をドープすることにより、高キャリア濃度の超格子が得られるものである。しかも超格子としているため、トンネル効果でキャリアは不純物濃度の少ないAlGaIn層を移動するため、実質的にキャリアはAlGaIn層の作用は受けず、AlGaIn層はバンドギャップエネルギーの高いクラッド層として作用する。従って、バンドギャップエネルギーの小さな方の窒化物半導体層に不純物を多くドープしても、レーザ素子、LED素子の閾値を低下させる上で非常に効果的である。なおこの説明はp型層側に超格子を形成する例について説明したが、n層側に超格子を形成する場合においても、同様の効果がある。

【0019】バンドギャップエネルギーが大きい窒化物半導体層にn型不純物を多くドープする場合、バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層への好ましいドープ量としては、 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ の範囲に調整する。 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ よりも少ないと、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層との差が少なくなつて、キャリア濃度の大きい層が得られにくい傾向にあり、また $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ よりも多いと、素子自体のリーク電流が多くなりやすい傾向にある。一方、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層のn型不純物濃度はバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層よりも少なければ良く、好ましくは $1/10$ 以上少ない方が望ましい。最も好ましくはアンドープとすると最も移動度の高い層が得られるが、膜厚が薄いため、バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体側から拡散してくるn型不純物があり、その量は $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以下が望ましい。n型不純物としてはSi、Ge、Se、S、O等の周期律表第IVB族、VIB族元素を選択し、好ましくはSi、Ge、Sをn型不純物とする。この作用は、バンドギャップエネルギーが大きい窒化物半導体層にn型不純物を少なくドープして、バンドギャップエネルギーが小さい窒化物半導体層にn型不純物を多くドープする場合も同様である。以上、超格子層に不純物を好ましく変調ドープする場合について述べたが、バンドギャップエネルギーが大きい窒化物半導体層とバンドギャップエネルギーが小さい窒化物半導体層との不純物濃度を等しくすることもできる。

【0020】さらにまた超格子を構成する窒化物半導体層において、不純物が高濃度にドープされる層は、厚さ方向に対し、半導体層中心部近傍の不純物濃度が大き

く、両端部近傍の不純物濃度が小さい（好ましくはアンドープ）とすることが望ましい。具体的に説明すると、例えばn型不純物としてSiをドープしたAlGaInと、アンドープのGaN層とで超格子層を形成した場合、AlGaInはSiをドープしているのでドナーとして電子を伝導帯に出すが、電子はポテンシャルの低いGaNの伝導帯に落ちる。GaN結晶中にはドナー不純物をドープしていないので、不純物によるキャリアの散乱を受けない。そのため電子は容易にGaN結晶中を動くことができ、実質的な電子の移動度が高くなる。これは前述した2次元電子ガスの効果と類似しており、電子横方向の実質的な移動度が高くなり、抵抗率が小さくなる。さらに、バンドギャップエネルギーの大きいAlGaInの中心領域にn型不純物を高濃度にドープすると効果はさらに大きくなる。即ちGaN中を移動する電子によつては、AlGaIn中に含まれるn型不純物イオン

（この場合Si）の散乱を多少とも受ける。しかしAlGaIn層の厚さ方向に対して両端部をアンドープとするとSiの散乱を受けにくくなるので、さらにアンドープGaN層の移動度が向上するのである。また、作用は若干異なるが、p層側に超格子を構成した場合も類似した効果があり、バンドギャップエネルギーの大きい窒化物半導体層の中心領域に、p型不純物を多くドープし、両端部を少なくするか、あるいはアンドープとすることが望ましい。一方、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層にn型不純物を多くドープした層を、前記不純物濃度の構成とすることもできるが、バンドギャップエネルギーの小さな方に不純物を多くドープした超格子では、その効果は少ない傾向にある。

【0021】また本発明の素子では第3の窒化物半導体層もアンドープ、若しくはn型不純濃度が第2の窒化物半導体層よりも少ない層とする。この層のn型不純物濃度を少なくするのは、超格子層の最上層の上に直接不純物を多く含む第3の窒化物半導体層を成長させると、その層の結晶性が悪くなる傾向があるので、第3の窒化物半導体層を結晶性良く成長させるためにn型不純物濃度を少なくし、最も好ましくはアンドープとする。第3の窒化物半導体層の組成は特に問うものではないが、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、好ましくは、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x \leq 0.5$ ) を成長させることにより、第3の窒化物半導体層の上に成長させる層のバッファ層として作用して、第3の窒化物半導体層から上の層を成長させやすくする。さらにアンドープ単層のような抵抗率の比較的高い層を活性層と第2の窒化物半導体層との間に介在させることにより、素子のリーク電流を防止し、逆方向の耐圧を高くすることができる。

【0022】

【実施例】 【実施例1】 図1は本発明の一実施例に係るLED素子の構造を示す模式的な断面図であり、以下この図を元に、本発明の素子の製造方法について述べる。

【0023】サファイア（C面）よりなる基板1を反応容器内にセットし、容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を1050℃まで上昇させ、基板のクリーニングを行う。基板1にはサファイアC面の他、R面、A面を主面とするサファイア、その他、スピネル（ $MgAl_2O_4$ ）のような絶縁性の基板の他、SiC（6H、4H、3Cを含む）、Si、ZnO、GaAs、GaN等の半導体基板を用いることができる。

【0024】（バッファ層2）続いて、温度を510℃まで下げ、キャリアガスに水素、原料ガスにアンモニアとTMG（トリメチルガリウム）とを用い、基板1上にGaNよりなるバッファ層2を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0025】（第1の窒化物半導体層3）バッファ層2成長後、TMGのみ止めて、温度を1050℃まで上昇させる。1050℃になったら、同じく原料ガスにTMG、アンモニアガスを用い、アンドープGaNよりなる第1の窒化物半導体層3を5μmの膜厚で成長させる。第1の窒化物半導体層はバッファ層よりも高温、例えば900℃～1100℃で成長させ、 $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ （ $0 \leq X$ 、 $0 \leq Y$ 、 $X+Y \leq 1$ ）で構成でき、その組成は特に問うものではないが、好ましくはGaN、X値が0.2以下の $Al_xGa_{1-x}N$ とすると結晶欠陥の少ない窒化物半導体層が得られやすい。また膜厚は特に問うものではなく、バッファ層よりも厚膜で成長させ、通常0.1μm以上の膜厚で成長させる。この層はアンドープ層としたため真性半導体に近く、抵抗率は $0.2 \Omega \cdot cm$ よりも大きい、Si、Ge等のn型不純物を第2の窒化物半導体層よりも少なくドーピングして抵抗率を低下させた層としても良い。

【0026】（第2の窒化物半導体層4）続いて1050℃で、TMG、アンモニアガスを用い、アンドープGaN層を20オングストロームの膜厚で成長させ、続いて同温度にて、TMAを追加しアンドープ $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ 層を5オングストローム成長させ、続いてシランガスを追加しSiを $1 \times 10^{19}/cm^3$ ドーピングした $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ 層を10オングストロームの膜厚で成長させ、そしてSiを止めてアンドープ $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ 層を5オングストロームの膜厚で成長させる。このようにして、20オングストロームのアンドープGaN層からなるA層と、両端にアンドープ $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ 層を5オングストロームずつ有し、中央部にSiドーピング $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ 層を有する20オングストロームのB層とからなるペアを成長させる。そしてペアを250層積層して1μm厚として、超格子構造よりなる第2の窒化物半導体層4を成長させる。

【0027】（第3の窒化物半導体層5）次にシランガスのみを止め、1050℃で同様にしてアンドープGaNよりなる第3の窒化物半導体層5を100オングスト

ロームの膜厚で成長させる。この第3の窒化物半導体層5も $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ （ $0 \leq X$ 、 $0 \leq Y$ 、 $X+Y \leq 1$ ）で構成でき、その組成は特に問うものではないが、好ましくはGaN、X値が0.2以下の $Al_xGa_{1-x}N$ 、またはY値が0.1以下の $In_yGa_{1-y}N$ とすると結晶欠陥の少ない窒化物半導体層が得られやすい。InGaNを成長させると、その上にAlを含む窒化物半導体を成長させる場合に、Alを含む窒化物半導体層にクラックが入るのを防止することができる。

【0028】（活性層6）次に、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、TMG、TMI（トリメチルインジウム）、アンモニアを用いアンドープ $In_{0.4}Ga_{0.6}N$ 層を30オングストロームの膜厚で成長させて単一量子井戸構造を有する活性層6を成長させる。なおこの層はInGaNよりなる井戸層を有する多重量子井戸構造としても良い。

【0029】（p側クラッド層7）次に、温度を1050℃に上げ、TMG、TMA、アンモニア、 $Cp_2Mg$ （シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、Mgを $1 \times 10^{20}/cm^3$ ドーピングしたp型 $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ よりなるp側クラッド層7を0.1μmの膜厚で成長させる。この層はキャリア閉じ込め層として作用し、Alを含む窒化物半導体、好ましくは $Al_yGa_{1-y}N$ （ $0 < Y < 1$ ）を成長させることが望ましく、結晶性の良い層を成長させるためにはY値が0.3以下の $Al_yGa_{1-y}N$ 層を0.5μm以下の膜厚で成長させることが望ましい。また、p側クラッド層7が超格子層であってもよく、p側層に超格子層があるとより閾値が低下し好ましい。p側層において超格子層となりうる層は特に限定されない。

【0030】（p側コンタクト層8）続いて1050℃で、TMG、アンモニア、 $Cp_2Mg$ を用い、Mgを $1 \times 10^{20}/cm^3$ ドーピングしたp型GaNよりなるp側コンタクト層8を0.1μmの膜厚で成長させる。p側コンタクト層8も $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ （ $0 \leq X$ 、 $0 \leq Y$ 、 $X+Y \leq 1$ ）で構成でき、その組成は特に問うものではないが、好ましくはGaNとすると結晶欠陥の少ない窒化物半導体層が得られやすく、またp電極材料と好ましいオーミック接触が得られやすい。

【0031】反応終了後、温度を室温まで下げ、さらに窒素雰囲気中、ウェーハを反応容器内において、700℃でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化する。

【0032】アニーリング後、ウェーハを反応容器から取り出し、最上層のp側コンタクト層8の表面に所定の形状のマスクを形成し、RIE（反応性イオンエッチング）装置でp側コンタクト層側からエッチングを行い、図1に示すように第2の窒化物半導体層4の表面を露出させる。

【0033】エッチング後、最上層にあるp側コンタク



ト層のほぼ全面に膜厚 200 オングストロームの Ni と Au を含む透光性の p 電極 9 と、その p 電極 9 の上にボンディング用の Au よりなる p パッド電極 10 を 0.5  $\mu\text{m}$  の膜厚で形成する。一方エッチングにより露出させた第 2 の窒化物半導体層 4 の表面には W と Al を含む n 電極 11 を形成する。最後に p 電極 9 の表面を保護するために SiO<sub>2</sub> よりなる絶縁膜 12 を図 1 に示すように形成した後、ウェーハをスクライブにより分離して 350  $\mu\text{m}$  角の LED 素子とする。

【0034】この LED 素子は順方向電圧 20 mA において、520 nm の純緑色発光を示し、サファイア基板上に GaN よりなるバッファ層と、Si ドープ GaN よりなる n 側コンタクト層と、単一量子井戸構造の InGa<sub>0.5</sub>N よりなる活性層と、Mg ドープ AlGa<sub>0.5</sub>N よりなる p 側クラッド層と、Mg ドープ GaN よりなる p 側コンタクト層とが順に積層された従来の緑色発光 LED に比較して、20 mA における V<sub>f</sub> を 0.2 ~ 0.4 V 低下させ、出力を 40% ~ 50% 向上させることができた。また、静電耐圧も従来の LED 素子に比較して 5 倍以上であった。

【0035】【実施例 2】実施例 1 において第 1 の窒化物半導体層 3 を成長させる際に、Si を  $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  ドープした GaN を 3  $\mu\text{m}$  の膜厚で成長させ、さらに第 3 の窒化物半導体層 5 を成長させる際に Si を  $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  ドープした GaN とする他は実施例 1 と同様にして LED 素子を作製したところ、実施例 1 のものに比較して出力でおよそ 10% 程低下したが、V<sub>f</sub>、静電耐圧はほぼ同一の特性を有する LED が得られた。

【0036】【実施例 3】実施例 1 において第 2 の窒化物半導体層 4 を成長させる際に、アンドープ GaN よりなる A 層を 40 オングストロームと、Si を  $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  均一にドープした Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N 層 B 層を 60 オングストロームとを 300 層ずつ交互に積層して、総膜厚 3  $\mu\text{m}$  の超格子構造とする他は同様にして LED 素子を得たところ、実施例 2 とほぼ同等の特性を有する LED 素子が得られた。

【0037】【実施例 4】図 2 は本発明の他の実施例に係るレーザ素子の構造を示す模式的な断面図であり、レーザの共振面に平行な方向で素子を切断した際の図を示している。以下、この図を元に実施例 4 について説明する。

【0038】実施例 1 と同様にして、サファイア (C 面) よりなる基板 20 の上に、200 オングストロームの GaN よりなるバッファ層 21、5  $\mu\text{m}$  のアンドープ GaN よりなる第 1 の窒化物半導体層 22、20 オングストロームのアンドープ GaN 層 A 層と、両端部近傍 (5 オングストローム) がアンドープ、中央部 (10 オングストローム) が Si ドープの Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N よりなる B 層とが積層されて総膜厚 3  $\mu\text{m}$  の超格子構造よりなる第 2 の窒化物半導体層 23 (第 2 の窒化物半導体層

4 の構成は実施例 1 と同一である。) を成長させる。

【0039】なお、サファイア基板の他、基板にはサファイアのような窒化物半導体と異なる材料よりなる基板の上に第 1 の GaN 層を成長させ、その第 1 の GaN 層の上に、SiO<sub>2</sub> 等、窒化物半導体が表面に成長しにくい保護膜を部分的に形成し、さらにその保護膜を介して、前記第 1 の GaN 層の上に第 2 の GaN を成長させ、SiO<sub>2</sub> の上に第 2 の GaN 層を横方向に成長させて、横方向で第 2 の GaN 層が繋がって第 2 の GaN 層を基板とした窒化物半導体基板を用いることが窒化物半導体の結晶性を良くする上で非常に好ましい。この窒化物半導体基板を基板とする場合にはバッファ層を特に成長させる必要はない。

【0040】(第 3 の窒化物半導体層 24) 次に温度を 800℃ にして TMI、TMG、アンモニアを用いアンドープ In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N よりなる第 3 の窒化物半導体層を 500 オングストロームの膜厚で成長させる。

【0041】(n 側クラッド層 25) 次に、1050℃ にして、Si を  $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  ドープした n 型 Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N 層、20 オングストロームと、アンドープ (undoped) GaN 層、20 オングストロームとを交互に 200 層積層してなる総膜厚 0.8  $\mu\text{m}$  の超格子構造とする。n 側クラッド層 254 はキャリア閉じ込め層、及び光閉じ込め層として作用し、Al を含む窒化物半導体、好ましくは AlGa<sub>0.5</sub>N を含む超格子層とすることが望ましく、超格子層全体の膜厚を 100 オングストローム以上、2  $\mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは 500 オングストローム以上、2  $\mu\text{m}$  以下で成長させることが望ましい。さらにまた、この n 側クラッド層の中央部の不純物濃度を大きくして、両端部の不純物濃度を小さくすることもできる。

【0042】(n 側光ガイド層 26) 続いて、Si を  $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  ドープした n 型 GaN よりなる n 側光ガイド層 26 を 0.1  $\mu\text{m}$  の膜厚で成長させる。この n 側光ガイド層 26 は、活性層の光ガイド層として作用し、GaN、InGa<sub>0.5</sub>N を成長させることが望ましく、通常 100 オングストローム ~ 5  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは 200 オングストローム ~ 1  $\mu\text{m}$  の膜厚で成長させることが望ましい。この n 側光ガイド層 5 は通常は Si、Ge 等の n 型不純物をドープして n 型の導電型とするが、特にアンドープにすることもできる。

【0043】(活性層 27) 次に、800℃ で、アンドープの In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N よりなる井戸層、25 オングストロームと、アンドープ In<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>N よりなる障壁層、50 オングストロームを交互に積層してなる総膜厚 175 オングストロームの多重量子井戸構造 (MQW) の活性層 27 を成長させる。

【0044】(p 側キャップ層 28) 次に、1050℃ でバンドギャップエネルギーが p 側光ガイド層 8 よりも大きく、かつ活性層 6 よりも大きい、Mg を  $1 \times 10^{20}$



／ $\text{cm}^3$  ドープした p 型  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  よりなる p 側キャップ層 28 を 300 オングストロームの膜厚で成長させる。この p 側キャップ層 28 は p 型不純物をドーピングした層としたが、膜厚が薄いため、n 型不純物をドーピングしてキャリアが補償された i 型、若しくはアンドープとしても良く、最も好ましくは p 型不純物をドーピングした層とする。p 側キャップ層 28 の膜厚は  $0.1\ \mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは 500 オングストローム以下、最も好ましくは 300 オングストローム以下に調整する。 $0.1\ \mu\text{m}$  より厚い膜厚で成長させると、p 型キャップ層 28 中にクラックが入りやすくなり、結晶性の良い窒化物半導体層が成長しにくいからである。Al の組成比が大きい  $\text{AlGaIn}$  程薄く形成すると LD 素子は発振しやすくなる。例えば、Y 値が 0.2 以上の  $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  であれば 500 オングストローム以下に調整することが望ましい。p 側キャップ層 76 の膜厚の下限は特に限定しないが、10 オングストローム以上の膜厚で形成することが望ましい。

【0045】(p 側光ガイド層 29) 次に、バンドギャップエネルギーが p 側キャップ層 28 より小さい、Mg を  $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  ドープした p 型  $\text{GaN}$  よりなる p 側光ガイド層 29 を  $0.1\ \mu\text{m}$  の膜厚で成長させる。この層は、活性層の光ガイド層として作用し、n 側光ガイド層 26 と同じく  $\text{GaN}$ 、 $\text{InGaN}$  で成長させることが望ましい。また、この層は p 側クラッド層 30 を成長させる際のバッファ層としても作用し、100 オングストローム～ $5\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは 200 オングストローム～ $1\ \mu\text{m}$  の膜厚で成長させることにより、好ましい光ガイド層として作用する。この p 側光ガイド層は通常は Mg 等の p 型不純物をドーピングして p 型の導電型とするが、特に不純物をドーピングしなくても良い。

【0046】(p 側クラッド層 30) 次に、Mg を  $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  ドープした p 型  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  層、20 オングストロームと、Mg を  $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  ドープした p 型  $\text{GaN}$  層、20 オングストロームとを交互に積層してなる総膜厚  $0.8\ \mu\text{m}$  の超格子層よりなる p 側クラッド層 30 を成長させる。この層は n 側クラッド層 25 と同じくキャリア閉じ込め層として作用し、超格子構造とすることにより p 型層側の抵抗率を低下させるための層として作用する。この p 側クラッド層 30 の膜厚も特に限定しないが、100 オングストローム以上、 $2\ \mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは 500 オングストローム以上、 $1\ \mu\text{m}$  以下で成長させることが望ましい。この p 側クラッド層の中央部の不純物濃度を大きくして、両端部の不純物濃度を小さくすることもできる。

【0047】(p 側コンタクト層 31) 最後に、Mg を  $2 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  ドープした p 型  $\text{GaN}$  よりなる p 側コンタクト層 10 を 150 オングストロームの膜厚で成長させる。p 側コンタクト層は 500 オングストローム以下、さらに好ましくは 400 オングストローム以下、

20 オングストローム以上に膜厚を調整すると、p 層抵抗が小さくなるため閾値における電圧を低下させる上で有利である。

【0048】反応終了後、反応容器内において、ウェーハを窒素雰囲気中、 $700^\circ\text{C}$  でアニーリングを行い、p 層をさらに低抵抗化する。アニーリング後、ウェーハを反応容器から取り出し、図 2 に示すように、RIE 装置により最上層の p 側コンタクト層 31 と、p 側クラッド層 30 とをエッチングして、 $4\ \mu\text{m}$  のストライプ幅を有するリッジ形状とする。

【0049】リッジ形成後、図 2 に示すように、リッジストライプを中心として、そのリッジストライプの両側に露出した p 側クラッド層 30 をエッチングして、n 電極 11 を形成する第 2 の窒化物半導体層 23 の表面を露出させる、なお露出面は不純物濃度の大きい超格子層とする。

【0050】次にリッジ表面の全面に  $\text{Ni}/\text{Au}$  よりなる p 電極 32 を形成する。次に、図 2 に示すように p 電極 32 を除く p 側クラッド層 30、p 側コンタクト層 31 の表面に  $\text{SiO}_2$  よりなる絶縁膜 35 を形成し、この絶縁膜 35 を介して p 電極 32 と電気的に接続した p パッド電極 33 を形成する。一方先ほど露出させた n 側コンタクト層 4 の表面には W と Al よりなる n 電極 34 を形成する。

【0051】電極形成後、ウェーハのサファイア基板の裏面を研磨して  $50\ \mu\text{m}$  程度の厚さにした後、サファイアの M 面でウェーハを劈開して、その劈開面を共振面としたバーを作製する。一方、ストライプ状の電極と平行な位置でバーをスクライプで分離してレーザ素子を作製する。そのレーザ素子形状が図 2 である。なおこのレーザ素子を室温でレーザ発振させたところ、従来の 37 時間連続発振した窒化物半導体レーザ素子に比較して、閾値電流密度は  $2.0\ \text{kA}/\text{cm}^2$  近くにまで低下し、閾値電圧も 4 V 近くになり、寿命は 500 時間以上に向上した。

【0052】[実施例 5] 実施例 1 において、第 2 の窒化物半導体層 4 成長時に、Si を  $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  ドープした  $\text{GaN}$  層を 20 オングストロームと、アンドープの  $\text{Al}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{N}$  層を 20 オングストローム成長させて、このペアを 250 回成長させ、総膜厚  $1.0\ \mu\text{m}$  (10000 オングストローム) の超格子構造よりなる第 2 の窒化物半導体層 4 を成長させる他は実施例 1 と同様に行ったところ、実施例 1 とほぼ同様に良好な結果が得られた。

【0053】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の窒化物半導体素子では、アンドープ若しくは不純物濃度の小さい第 1 の窒化物半導体層と、不純物濃度の大きい超格子層よりなる第 2 の窒化物半導体層と、アンドープ若しくは不純物濃度の小さい第 3 の窒化物半導体層とを積層して

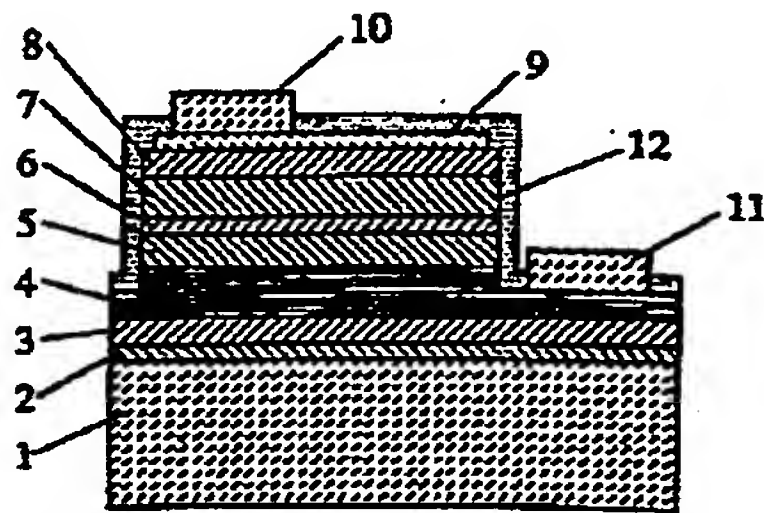
いることにより、 $V_f$ の低いLED、低閾値のレーザ素子が得られる。しかも第2の窒化物半導体層の抵抗率が小さいため、n電極と第2の窒化物半導体層とで、容易にオーミック接触が得られ、 $V_f$ 等が低下する。また本明細書ではLED、レーザ素子について説明したが、本発明は受光素子、太陽電池の他、窒化物半導体の出力を用いたパワーデバイス等、窒化物半導体を用いたあらゆる素子に適用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

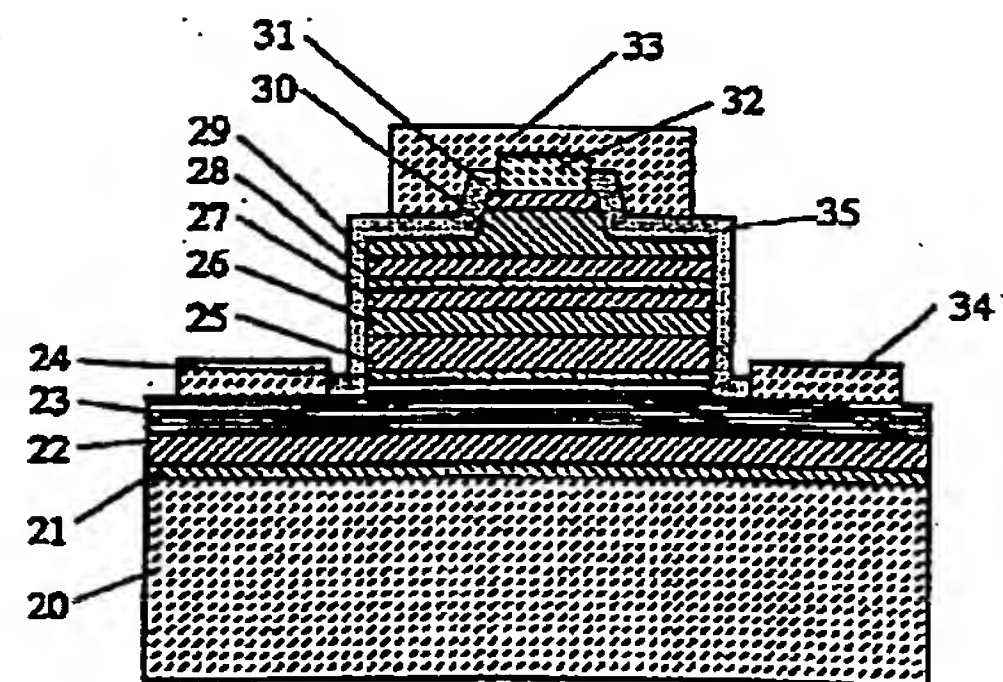
【図1】本発明の一実施例に係るLED素子の構造を示す模式断面図。

【図2】本発明の他の実施例に係るLD素子の構造を示す模式断面図。

【図1】



【図2】



#### 【符号の説明】

- 1・・・基板、
- 2・・・バッファ層、
- 3、22・・・第1の窒化物半導体層、
- 4、23・・・第2の窒化物半導体層、
- 5、24・・・第3の窒化物半導体層、
- 6・・・活性層、
- 7・・・p側クラッド層、
- 8・・・p側コンタクト層、
- 9・・・透光性p電極、
- 10・・・pパッド電極、
- 11・・・n電極、
- 12・・・絶縁膜。